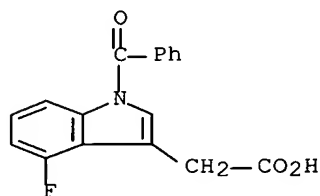
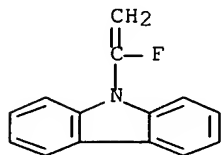


AN 1966:35801 HCAPLUS Full-text
 DN 64:35801
 OREF 64:6622g-h
 TI N-Fluorovinyl derivatives of carbazole
 IN Yakubovich, A. Ya.; Gitel, P. O.; Belyaeva, I. N.; Smolyanitskaya, V. V.
 SO From: Byul. Izobret. i Tovarnykh Znakov 1965(21), 20..
 DT Patent
 LA Unavailable
 PI SU----175967 19651026 SU 19640909 <--
 AB Carbazole is treated with K in a dry solvent, e.g. tetrahydrofuran, followed by treatment of the reaction mixture with a fluoro olefin under a pressure corresponding to the vapor pressure of the latter to give the title compds.

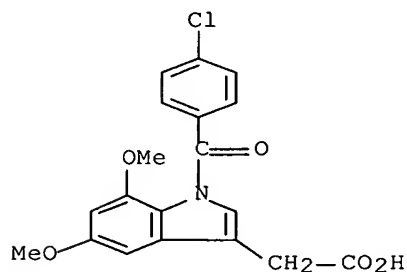
L2 5 ANSWERS REGISTRY COPYRIGHT 2005 ACS on STN
 IN 1H-Indole-3-acetic acid, 1-benzoyl-4-fluoro- (9CI)
 MF C17 H12 F N O3



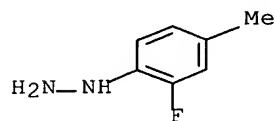
L2 5 ANSWERS REGISTRY COPYRIGHT 2005 ACS on STN
 IN Carbazole, 9-(1-fluorovinyl)- (7CI, 8CI)
 MF C14 H10 F N



L2 5 ANSWERS REGISTRY COPYRIGHT 2005 ACS on STN
 IN 1H-Indole-3-acetic acid, 1-(4-chlorobenzoyl)-5,7-dimethoxy- (9CI)
 MF C19 H16 Cl N O5

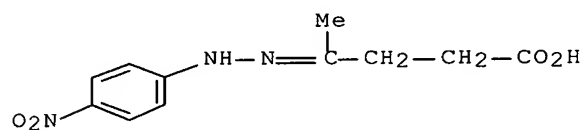


L2 5 ANSWERS REGISTRY COPYRIGHT 2005 ACS on STN
IN Hydrazine, (2-fluoro-4-methylphenyl)-, monohydrochloride (9CI)
MF C7 H9 F N2 . Cl H



● HCl

L2 5 ANSWERS REGISTRY COPYRIGHT 2005 ACS on STN
IN Pentanoic acid, 4-[(4-nitrophenyl)hydrazono]- (9CI)
MF C11 H13 N3 O4



ALL ANSWERS HAVE BEEN SCANNED

Союз Советских
Социалистических
Республик



Государственный
комитет по делам
изобретений
и открытий СССР

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

175967

Зависимое от авт. свидетельства № —

Заявлено 09.IX.1964 (№ 921027/23-4)

с присоединением заявки № —

Приоритет —

Опубликовано 26.X.1965. Бюллетень № 21

Дата опубликования описания 13.XII.1965

Кл. 12р, 2;
12о, 19₀₂

МПК С 07d
С 07с
УДК 547.759.32'.321.
07(088.8)

Авторы
изобретения А. Я. Якубович, П. О. Гитель, И. Н. Беляева и В. В. Смоляницкая

Заявитель —

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ N-ФТОРВИНИЛПРОИЗВОДНЫХ КАРБАЗОЛА

1

Предложен способ получения N-фторвинил-производных карбазола путем взаимодействия карбазола с калием в среде сухого растворителя, например тетрагидрофурана, с последующей обработкой реакционной смеси фторолефином под давлением, соответствующим упругости паров последнего. Получаемые N-фторвинилкарбазолы могут найти применение в ряде органических синтезов, например для получения полимеров или сополимеров.

Пример 1. Получение перфторвинилкарбазола

10 г карбазола растворяют в 75 мл абсолютно сухого тетрагидрофурана, прибавляют 3 г (130%) металлического калия. Калий при температуре 40—50° С постепенно растворяется (необходимо охлаждение). По окончании растворения смесь нагревают с обратным холодильником в течение 2 час, при этом наблюдается интенсивное выделение водорода. Реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры, отделяют от небольшого количества непрореагировавшего калия и переносят в стальную пробирку емкостью 200 мл. Пробирку закрывают, охлаждают жидким воздухом, вакуумируют и конденсируют в нее 3 л тетрафторэтилена. Температуру массы в пробирке постепенно повышают до комнатной (обычно в течение ночи), стравляют избыточный газ и отгоняют под вакуумом тетрагидро-

2

фуран. К остатку прибавляют воду, органические вещества экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт сушат и эфир отгоняют. Остаток дважды перегоняют под вакуумом. Получают 5 г (выход 34%) перфторвинилкарбазола, т. кип. 118°С (при 3 мм рт. ст.); $n_D^{20} = 1,5920$; $d_4^{20} = 1,3062$.

Найдено в %: С 68,50; Н 3,53; N 5,42; F 23,85.

$C_{14}H_8NF_3$

Вычислено в %: С 68,01; Н 3,24; N 5,67; F 23,08.

15 Строение веществ подтверждается данными элементарного анализа и инфракрасного спектра.

20 При наличии в реакционной смеси свободного карбазола конечный продукт реакции имеет более низкий показатель преломления — $n_D^{20} = 1,57—1,58$, что указывает на образование примеси $\alpha, \alpha, \beta, \beta$ -тетрафторэтилкарбазола, т. пл. 48°С, т. кип. 127°С (при 3 мм рт. ст.).

30 Пример 2. Получение α, β -дифтор- β -хлорвинилкарбазола

15 г карбазола растворяют в 75 мл абсолютно сухого тетрагидрофурана, прибавляют 4,5 г (130%) металлического калия, хлортрифторэтилен конденсируют в количестве 4 л. Проведение реакции и выделение продукта аналогично примеру 1.

Получают 11,4 г (выход 49%) α , β -дифтор- β -хлорвинилкарбазола, т. кип. 145—146° С (при 2 мм рт. ст.); $d_4^{20} = 1,3336$; $n_D^{20} = 1,6150$.

Найдено в %: С 64,45; Н 2,80; N 4,72; F 13,88; Cl 14,27.

$C_{11}H_8NF_2Cl$.

Вычислено в %: С 63,76; Н 3,03; N 5,31; F 14,42; Cl 13,45.

Продукт с более низким показателем преломления — $n_D^{20} = 1,60$ может быть получен при наличии примеси α , α , β -(трифтор- β -хлор-этилкарбазола, т. кип. 155° С (при 2 мм рт. ст.); $d_4^{20} = 1,3967$, $n_D^{20} = 1,5920$.

Пример 3. Получение α , β -дифторвинилкарбазола

15 г карбазола растворяют в 75 мл абсолютно сухого тетрагидрофурана, прибавляют 3,5 г (100%) металлического калия, смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 2—3 час до полного растворения калия. Переносят смесь в стальную пробирку, пробирку закрывают, охлаждают жидким воздухом, вакуумируют и конденсируют в нее 4 л трифторэтилена. Температуру массы в пробирке постепенно повышают до комнатной, затем нагревают при встряхивании до 150° С. При этой температуре смесь выдерживают в течение 30 мин, затем охлаждают, избыточный газ стравливают, жидкую часть реакционной смеси сливают с осадка, осадок отфильтровывают и промывают тетрагидрофураном. Отгоняют под вакуумом тетрагидрофуран, остаток дважды перегоняют. Собирают фракцию с т. кип. 148—152° С (при 2 мм рт. ст.).

После перекристаллизации из метанола получают 10 г (выход 48,5%) α , β -дифторвинилкарбазола, т. пл. 47° С.

Найдено в %: С 73,17; Н 3,90; N 6,19; F 16,78.

$C_{11}H_8NF_2$.

Вычислено в %: С 73,76; Н 3,93; N 6,11; F 16,78.

Бромирование α , β -дифторвинилкарбазола

0,5 г α , β -дифторвинилкарбазола растворяют в ледяной уксусной кислоте, прибавляют раствор брома в уксусной кислоте до появления устойчивой окраски брома. Смесь оставляют на свету в течение часа. При этом выпадает осадок. После промывки и сушки получают 0,5 г продукта, т. пл. 155° С, содержание брома 60,71%. Фильтрат выливают в воду, выделившийся осадок отфильтровывают и сушат.

Получают 0,5 г продукта, т. пл. 90—105° С, содержание брома 51,50%. Вычислено брома для дибромиды 41,13%, для трибромиды — 51,25%.

5 Гидролиз α , β -дифторвинилкарбазола

0,5 г α , β -дифторвинилкарбазола кипятят при перемешивании в течение часа в 20%-ной соляной кислоте. Выпадает осадок, вес 0,5 г.

10 После двух перекристаллизаций из бензола т. пл. 139° С.

Найдено в %: С 74,16; Н 4,04; N 5,71; F 7,66.

$C_{12}H_8COCH_2FN$.

15 Вычислено в %: С 74,01; Н 4,40; N 6,17; F 8,37.

В фильтрате оттитровывают 0,0365 г фтора, что соответствует 88%, считая на отщепление одного атома фтора.

20 Пример 4. Получение α -фторвинилкарбазола

Процесс проводят по методике, описанной в примере 3. Стальную пробирку с реакционной смесью после конденсирования в нее 4 л фтористого винилидена постепенно отмораживают, нагревают до 150° С и выдерживают при этой температуре, при встряхивании в течение 1,5—2 час. Из 15 г карбазола получают 9,7 г (выход 51,3%) α -фторвинилкарбазола, т. кип. 126—128° С (при 2 мм рт. ст.); $d_4^{20} = 1,1881$; $n_D^{20} = 1,6307$.

Найдено в %: С 79,95; Н 4,90; N 5,58; F 9,37.

35 $C_{11}H_{10}NF$.

Вычислено в %: С 79,60; Н 4,74; N 6,63; F 9,00.

α -Фторвинилкарбазол при хранении при комнатной температуре быстро краснеет и легко гидролизует до N-ацетилкарбазола, т. пл. 69—70° С.

40 Найдено в %: С 77,47; Н 4,84; N 6,17.

$C_{11}H_{11}NO$.

Вычислено в %: С 80,40; Н 5,27; N 6,70.

45

Предмет изобретения

Способ получения N-фторвинилпроизводных карбазола, отличающийся тем, что карбазол подвергают взаимодействию с калием в среде сухого растворителя, например тетрагидрофурана, с последующей обработкой реакционной смеси фторолефином под давлением, соответствующим упругости паров последнего.

Составитель В. А. Сафонова

Редактор Л. К. Ушакова

Техред А. А. Камышникова

Корректор Л. Е. Марисич

Заказ 3472/16 Тираж 575 Формат бум. 60×90/8 Объем 0,21 изд. л. Цена 5 коп.

ЦНИИПИ Государственного комитета по делам изобретений и открытий СССР

Москва, Центр, пр. Серова, д. 4

Типография, пр. Сапунова, 2